

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/403224

29.05.98

#5
09/04/00
JPE

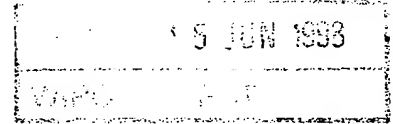
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1997年 4月15日



出願番号

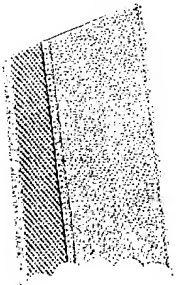
Application Number:

平成 9年特許願第097207号

出願人

Applicant (s):

ダイキン工業株式会社

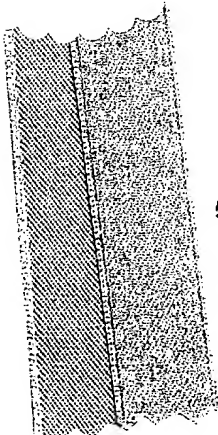
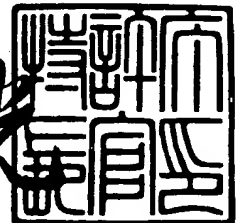


PRIORITY DOCUMENT

1998年 5月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平10-3035233

【書類名】 特許願
【整理番号】 155984
【提出日】 平成 9年 4月15日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 3/24
【発明の名称】 フッ素ゴム加硫用組成物およびフッ素ゴム成型品
【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 松本 幸治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 白井 善裕

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センター
ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003018

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素ゴム加硫用組成物およびフッ素ゴム成型品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機過酸化物加硫が可能なフッ素ゴム100重量部、多官能性不飽和化合物0.1～10重量部、および分解生成物に含まれるアセトン及びt-ブタノールの合計量が2モル/モル以下である有機過酸化物0.3～1.2重量部を含んでなるフッ素ゴム加硫用組成物。

【請求項2】 該フッ素ゴムが、ヨウ素を0.01～5重量%含有するヨウ素含有フッ素ゴムである請求項1に記載のフッ素ゴム加硫用組成物。

【請求項3】 有機過酸化物が、ジクミルパーオキサイドである請求項1に記載のフッ素ゴム加硫用組成物。

【請求項4】 有機過酸化物を、該フッ素ゴム100重量部に対し0.4～1.0重量部含む請求項1～3の何れかに記載のフッ素ゴム組成物。

【請求項5】 請求項1に記載のフッ素ゴム加硫用組成物の加硫物からなる、フッ素ゴム成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素ゴム加硫用組成物およびフッ素ゴム成型品に関し、さらに詳しくは、二次架橋を行わなくても、実用上十分な特性、例えば耐熱性を有する成型品を与えるフッ素ゴム加硫用組成物およびそれを成型、加硫して得たフッ素ゴム成型品に関する。

【0002】

【従来の技術】

フッ素ゴムは、一般の汎用ゴムに比べ、耐熱性、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性などの点で卓越した性質を有するので、その工業材料としての利用は多岐にわたっている。

特にフッ素ゴムの高い耐熱性を利用して、200℃というような過酷な環境で

使用されることが多いのであるが、このような苛酷な環境での耐熱性を満足するためには、フッ素ゴム加硫用組成物を成型し、一次加硫に次いで、架橋の完結および架橋時に発生するガスの放出のために二次加硫を行うことが必要不可欠であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、二次加硫は大量の熱エネルギーと付加的な作業を必要とするので、二次加硫を行わなくても一次加硫のみで実用上十分な特性を有する成型品を与えるフッ素ゴム加硫用組成物が求められてきた。

【0004】

【課題を解決する手段】

本発明は、上記課題を解決するために、有機過酸化物加硫が可能なフッ素ゴム、多官能性不飽和化合物、および（加硫温度で発生する）分解生成物に含まれるアセトン及びt-ブタノールの合計量が2モル/モル以下である有機過酸化物を含んでなるフッ素ゴム加硫用組成物を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の組成物で用いるフッ素ゴムは、従来既知の有機過酸化物加硫が可能なフッ素ゴムのいずれであってもよい。好ましいフッ素ゴムの例を以下に示す。

ビニリデンフルオライド系フッ素ゴム：

VdF-HFP共重合体、VdF-HFP-TFE共重合体、VdF-PFP共重合体、VdF-PFP-TFE共重合体、VdF-PFMVE-TFE共重合体、VdF-PFMVE-HFP共重合体、VdF-CTFE共重合体、VdF-HFP-E共重合体、VdF-HFP-TFE-E共重合体

これらの共重合体中のVdF含有量は25～90モル%、好ましくは、45～85モル%である。

【0006】

なお、上記で使用した略号の意味は次の通りである。

VdF： ビニリデンフルオライド

HFP: ヘキサフルオロプロピレン
 TFE: テトラフルオロエチレン
 PFP: ペンタフルオロプロピレン
 PFMVE: パーフルオロ(メチルビニルエーテル)
 CTFE: クロロトリフルオロエチレン
 E: エチレン

【0007】

プロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム:

プロピレン(30~60モル%) - テトラフルオロエチレン(40~70モル%) 共重合体。

この共重合体は、これらと共重合可能な他の単量体0~20モル%を含んでもよい。

テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)系フッ素ゴム:

テトラフルオロエチレン(40~85モル%) - パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(15~60モル%) 共重合体。

他のフッ素ゴム:

フルオロシリコンゴム、ポリフルオロアルコキシホスファゼンゴム。

フッ素ゴムを有機過酸化物加硫可能にするためには、種々の方法がある。例えば、 CH_2I_2 のようなヨウ素含有化合物の存在下でフッ素ゴムを重合する方法、又は CH_2IBr のようなヨウ素及び臭素含有化合物の下でフッ素ゴムを重合する方法、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ のようなジエン化合物を共重合させる方法、重合したポリマーを熱処理を行い分子中に二重結合を導入する方法などを挙げることができる。

【0008】

本発明の組成物に含まれる多官能性不飽和化合物は、従来加硫助剤として知られている多官能性不飽和化合物であり、好ましい例として、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート等が挙げられる。

多官能性不飽和化合物の量は、フッ素ゴム100重量部あたり、0.1～10重量部、好ましくは1～5重量部である。

【0009】

本発明は、有機過酸化物は、加硫温度条件下での分解により生成する物質に含まれるアセトン及びt-ブタノールの合計量が2モル/モル（分解生成物）以下である有機過酸化物である。いくつかの既知有機過酸化物の加硫温度条件下での低沸点分解生成物の組成を、表1に示す。

【0010】

【表1】

有機過酸化物	低沸点分解生成物(モル/モル)			
	メタン	エタン	アセトン	t-ブタノール
1	0.56	0.37	2.14	1.30
2	1.15	0	0	0
3	0.62	0	0.32	0.7
4	0.53	0	0.56	1.14

注)

1：2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン（パーヘキサ25B）。

2：ジクミルパーオキサイド（パークミルD）。

3：t-ブチルクミルパーオキサイド（パーブチルC）。

4：ジ-t-ブチルパーオキサイド（パーブチルD）。

【0011】

分解生成物に含まれるアセトン及びt-ブタノールの合計量が2モル/モル以下である有機過酸化物の中でも、アセトンまたはt-ブタノールを全く発生しないジクミルパーオキサイドが好ましい。

有機過酸化物の量は、フッ素ゴム100重量部あたり、0.3～1.2重量部、好ましくは0.4～1.0重量部である。1.2重量部を越えて配合すると、使

用時の重量変化が大きくなり、実用上問題がある。

【0012】

さらに本発明のフッ素ゴム加硫用組成物には、必要に応じて、通常フッ素ゴムに配合される添加剤、例えば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤等を配合することができる。

【0013】

本発明のフッ素ゴム加硫用組成物は、従来のフッ素ゴム加硫用組成物に適用される一次加硫のみで実用上十分な特性を有する加硫成型品を与える。

加硫条件は、従来のフッ素ゴム加硫用組成物の加硫の場合と同じでよく、例えば温度150～190℃、圧力1～10Paにおいて、0.1～1時間加硫する。

【0014】

【実施例】

比較例1

ダイエルG-912(ダイキン工業株式会社製ヨウ素含有フッ素ゴム)100重量部に、表2に示す組成でミディアムサーマルカーボン(MT-C)20重量部、トリアリルイソシアヌレート(日本化成株式会社製TAIC-M60。トリアリルイソシアヌレートの60%希釈品)6.7重量部及びパーヘキサ25B(日本油脂株式会社製)0.5重量部を配合し、オープンロールにより混練りし、試験用コンパウンドを調製した。

【0015】

得られた組成物を、160℃で10分間一次加硫し、次いで、180℃で4時間二次加硫して成形し、物性測定用のシート(120mm×150mm×2mm)及び圧縮永久歪み測定用P-24 Oリングを作成した。

【0016】

上記一次加硫のみの成型品、及び二次加硫まで行った成型品について以下の測定を行った。シートについて、 M_{100} (100%引張応力)、 T_B (破断時引張強さ)、 E_B (破断時伸び)をJIS-K6301に準じて、また、 H_S (硬さ)をJIS-K6253、タイプAに準じて測定した。

CS（圧縮永久歪み）は、JIS-B2401に規定されたP-24のオーリングについて、200℃×70時間、25%圧縮の条件でJIS-K6301に準じて測定した。

【0017】

比較例2～3

パーヘキサ25Bの量を1.0重量部または1.5重量部とした以外は比較例1と同様にして組成物を調製し、シートおよびオーリングを成形し、それらの物性を測定した。

【0018】

比較例4～5

パーヘキサ25Bに代えてパークミルD（日本油脂株式会社製）0.25重量部または1.5重量部を用いた以外は比較例1と同様にして組成物を調製し、シートおよびオーリングを成形し、それらの物性を測定した。

【0019】

実施例1～2

パーヘキサ25Bに代えてパークミルD0.5重量部または1.0重量部を用いた以外は比較例1と同様にして組成物を調製し、シートおよびオーリングを成形し、それらの物性を測定した。

【0020】

実施例3

パーヘキサ25Bに代えてパーブチルC1.0重量部を用いた以外は比較例1と同様にして組成物を調製し、シートおよびオーリングを成形し、それらの物性を測定した。

【0021】

実施例4

パーヘキサ25Bに代えてパーブチルD1.0重量部を用いた以外は比較例1と同様にして組成物を調製し、シートおよびオーリングを成形し、それらの物性を測定した。

【0022】

以上の結果を表2に示す。

【表2】

	比較例					実施例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
配合									
ダイエルG912	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MT-C	20	20	20	20	20	20	20	20	20
TAIC M60	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
パーヘキサ25B	0.5	1.0	1.5	—	—	—	—	—	—
パークミルD	—	—	—	0.25	1.5	0.5	1.0	—	—
パーブチルC	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—
パーブチルD	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
一次加硫後常態物性	(160℃×10分間)								
M ₁₀₀	112	119	114	62	115	119	100	128	131
T _g	205	216	186	166	195	211	195	225	227
E _s	175	170	170	240	170	175	170	175	165
H _s	74	75	73	73	73	75	74	74	75
CS 200℃×70時間	29.5	24.9	25.0	37.0	24.0	21.8	21.2	23.9	23.3
二次加硫後常態物性	(180℃×4時間)								
M ₁₀₀	152	147	154	89	151	148	135	164	153
T _g	273	252	284	228	248	253	264	275	276
E _s	175	165	160	210	160	165	160	165	165
H _s	77	77	77	74	77	77	76	77	77
CS (200℃×70時間)	20.4	17.3	17.1	18.9	17.3	19.0	16.9	19.1	18.0
ΔW %	0.75	0.85	1.20	0.42	1.13	0.51	0.42	0.76	0.37

【0023】

実施例1～4の結果から分かるように、本発明の組成物は、一次加硫のみでも200℃×70時間の圧縮永久歪みが小さいオーリングを与える。

比較例4の結果からわかるように、ジクミルパーオキサイド0.25重量部では、充分加硫が進まず圧縮永久歪みが悪くなる。比較例5の結果は、ジクミルパーオキサイド1.5部では、重量変化ΔW(%)が極めて大きくなることを示している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一次加硫のみで実用上十分な特性、特に耐熱性を有する成型品を与える、二次加硫が不要なフッ素ゴム加硫用組成物を提供する。

【解決手段】 有機過酸化物加硫が可能なフッ素ゴム、例えばヨウ素含有フッ素ゴム、

多官能性不飽和化合物、および

加硫温度条件下で発生する分解生成物に含まれるアセトン及びt-ブタノールの合計量が2モル／モル以下、好ましくは0モル／モルである有機過酸化物、例えばジクミルパーオキサイド

を含んでなるフッ素ゴム加硫用組成物。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田セ
ンタービル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100062144

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ
ル 青山特許事務所

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ
ル 青山特許事務所

【氏名又は名称】 柴田 康夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社